



提出日 平成11年 6月18日
整理番号=P110618-03 特願平11-172414 頁: 1/ 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110618-03

【提出日】 平成11年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/04

【発明者】

【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

【氏名】 梶山 宏史

【発明者】

【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

【氏名】 上田 秀夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000952

【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【代表者】 帆足 隆

【電話番号】 06-6921-1251

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010205

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



吉田け



【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂及びポリ乳酸繊維、ならびにポリ乳酸繊維の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 L 体が 9 5 % 以上であり、相対粘度が 2. 7 ～ 3. 9 であり、モノマー量が 0. 5 重量% 以下であり、S n (錫) の含有量が 3 0 p p m 以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂。

【請求項 2】 L 体が 9 5 % 以上であり、分子量が M w : 1 2 万 ～ 2 2 万、M n : 6 万 ～ 1 1 万であり、モノマー量が 0. 5 重量% 以下であり、S n (錫) の含有量が 3 0 p p m 以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂。

【請求項 3】 主としてポリ乳酸からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸が、請求項 1 記載のポリ乳酸樹脂である事を特徴とするポリ乳酸繊維。

【請求項 4】 主としてポリ乳酸からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸が、請求項 2 記載のポリ乳酸樹脂である事を特徴とするポリ乳酸繊維。

【請求項 5】 ポリ乳酸繊維がマルチフィラメントである請求項 3 又は 4 記載のポリ乳酸繊維。

【請求項 6】 ポリ乳酸繊維を製造するに際して、請求項 1 又は 2 に記載のポリ乳酸を用い、これを熔融紡糸する事を特徴とするポリ乳酸繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有する合成樹脂、および当該樹脂からなる生分解性繊維並びに当該繊維の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

現在最も広く利用されている繊維素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルや、6 ナイロン、6 6 ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

【0 0 0 3】

合成樹脂は大量に安価に製造できるというメリットがある反面、使用後の廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述した合成樹脂からなる繊維は自然環境中では殆ど分解せず、焼却をすると高い燃焼熱を発生する恐れがある。

【0004】

そこで、最近では生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等を繊維用途に利用する提案がなされている。確かにこれらの合成樹脂は生分解性を有するという長所があるが、従来の（非生分解性）合成樹脂に較べて実用性という点では問題が多い。

【0005】

例えば、既存の紡糸装置の利用が困難であったり、得られる繊維の物性も従来の物に較べて実用上問題となる程度に低いものであったりする。

【0006】

この問題を改良する為に、紡糸条件を厳密にする方法や、ポリエチレングリコール等、生分解性を損なわない成分を共重合させて繊維に用いるという方法が提案されている。しかし、これらの方法でも、製造工程の操業性を改良する事は難しく、従来の（非生分解性）合成樹脂を原料とする繊維に匹敵する物性の繊維を得ることはできなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、繊維の原料となるポリ乳酸の物性を厳しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用いることにより、操業性と物性に優れるポリ乳酸を得られる事を発明したものであって、その目的とするところは、操業性に優れる事、すなわち耐熱性に優れ熱劣化による紡糸性低下がなく、口金寿命も十分に長く、糸切れが発生せず、さらに繊維物性に優れる事、すなわち毛羽立ちがなく、強度、伸度、沸収等の物性値がポリエステル、ナイロン繊維並みの物性を有するポリ乳酸繊維を得る事のできる樹脂、それからなるポリ乳酸繊維、並びに当該繊維の製造方法を提供するにある。

【0008】

【課題を解決する為の手段】

上述の目的は、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7～3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Snの含有量が30ppm以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂、または、L体が95%以上であり、重量平均分子量Mw：12万～22万、重量平均分子量Mn：6万～11万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Snの含有量が30ppm以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂、主たる原料としてこれらの樹脂を用いたポリ乳酸繊維、並びにこれらの樹脂を用いてポリ乳酸繊維を製造する方法、によって達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来の提案では、熔融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操業性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は紡糸時の操業性が悪く、分岐構造が無い物に比べると引っ張り強度が弱いという問題がある。

【0010】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0011】

本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものであるが、L-体の比率が95%以上のものであることが肝要である。これはD-体の比率が上昇すると非晶構造になり、紡糸・延伸工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引っ張り強度が著しく低下し、一方沸水収縮率が過大となり、実用上使用する事が不可能である。なお、ポリ乳酸繊維がマルチフィ

ラメントである場合には、L－体の比率が98%以上であることが好ましい。

【0012】

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中のSnの含有量が30ppm以下である必要があり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30ppmを超える量存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、口金濾過圧が短時間で上昇し、紡糸操業性が著しく低下する。

【0013】

Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

【0014】

本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマー量が0.5重量%を超えると操業性が著しく低下する。これはモノマー成分が熱により分解する為、ポリ乳酸の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

【0015】

ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行うなどの方法を行う。

【0016】

本発明に用いるポリ乳酸は、その重量平均分子量Mwが好ましくは12万～22万であり、数平均分子量Mnが好ましくは6万～11万である。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引っ張り強度を得る事ができるが、この範囲外であると紡糸時の分子量低下が大きく、十分な引っ張り強度を得る事ができない。

【0017】

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度(η_{rel})が2.7～3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、十分な引っ張り強度を得

る事ができず、逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時の熱劣化が大きい。

【0018】

相対粘度は、紡糸による低下率が低い程良く、例えばマルチフィラメントの場合、粘度低下率は7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解が殆ど無く、紡糸時の糸切れ等の発生もないため紡糸性が良く、延伸工程での引っ張り強度も特に強くなるからである。

【0019】

製造した糸の引っ張り強度としては、4 g/d以上を達成していることが、実生産上は、好ましい。

【0020】

本発明のポリ乳酸繊維としては、具体的にはマルチフィラメント、ステープルファイバー、スパンボンド、モノフィラメント、フラットヤーン等が挙げられるが、特に、マルチフィラメントとすることが、通常問題となる単糸切れによる毛羽の発生が殆ど見られないという特徴を有するため、効果的である。

【0021】

本発明の繊維を得る方法は、従来公知の熔融紡糸法による。紡糸条件は、上に挙げた繊維の種類によって適宜選択すればよい。

【0022】

【発明の効果】

本発明の樹脂を用いてポリ乳酸繊維を製造すれば、操業性と繊維物性に優れる生分解性繊維を得る事が出来る。すなわち、耐熱性に優れ熱劣化による紡糸性低下がなく、口金寿命も十分に長く、糸切れが発生せず、さらに毛羽立ちがなく、強度、伸度、沸収等の物性値がポリエステル、ナイロン繊維並みの物性を有するポリ乳酸繊維を得る事ができる。

【0023】

【実施例】

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【 0 0 2 4 】

<分子量><モノマー量>

試料を 1 0 m g / m L の濃度になるようクロロホルムに溶かす。クロロホルムを溶媒として G P C 分析を行い M w 、 M n を測定した。検出器は R I を用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。

なお、分子量 1 0 0 0 以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量を算出した。

【 0 0 2 5 】

<相対粘度 η_{rel} >

フェノール／テトラクロロエタン = 6 0 / 4 0 の混合溶媒に試料を 1 g / d l の濃度になるよう溶解し、2 0 ℃でウペローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

【 0 0 2 6 】

<S n 含有量>

0 . 5 g の試料を硫酸／硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して 5 0 m L 溶液とし、I C P 発光分析法により測定した。

【 0 0 2 7 】

<熱安定性>

セイコー電子製の T G / D T A 2 2 0 U を使用して、ポリマーの重量が 5 % 減少した温度を T G (5 %) として測定した。

【 0 0 2 8 】

紡糸操業性、繊維物性は以下のように評価・測定した。

【 0 0 2 9 】

(紡糸性評価①)

熔融紡糸により連続 7 日間の紡糸を行った。紡糸時の糸切れの発生頻度を、以下の 3 段階 (A ~ C) の基準により評価した。

A ; 糸切れ回数が、0 回 / 7 日

B ; 糸切れ回数が、1 ~ 2 回 / 7 日

C ; 糸切れ回数が、3 回以上 / 7 日

【 0 0 3 0 】

(紡糸性評価②)

連続 7 日間の紡糸工程の際に、濾圧上昇等の理由により紡糸口金を交換しなければならなくなった場合、その口金寿命を日数で評価した。

【 0 0 3 1 】

(紡糸性評価③)

延伸工程における糸切れの発生頻度を 3 段階で評価した。(A～C)

A ; 糸切れ回数が 0 回 / 7 日

B ; 糸切れ回数が 1 ～ 2 回 / 7 日

C ; 糸切れ回数が 3 回以上 / 7 日

【 0 0 3 2 】

(強伸度の測定)

島津製作所製引っ張り試験機を用い、試料長 2 0 c m、速度 2 0 c m / m i n で引っ張り試験を行い破断強度を引っ張り強度、破断伸度を伸度とした。

【 0 0 3 3 】

(沸水収縮率)

初期値 5 0 c m の試料に初期荷重 2 0 0 m g をかけて沸騰水中に 1 5 分間浸漬し、5 分間風乾した後、次式により沸水収縮率を求める。

沸水収縮率 (%) = (初期試料長 - 収縮後の試料長) / 初期試料長 × 1 0 0

【 0 0 3 4 】

(毛羽)

延伸で巻き取った糸の毛羽の発生具合を、以下の 2 段階の基準 (○、×) で評価した。

○ ; 毛羽の発生がない。

× ; 毛羽の発生が見られる。

【 0 0 3 5 】

(フィラメント生産性)

紡糸評価①～③と、毛羽の発生具合を勘案して、フィラメントの生産性を以下の 3 段階の基準 (A～C) で総合評価した。

A ; 大変良好

B ; 良好

C ; 不良

【0036】

(紡糸時粘度低下率)

紡糸ノズルから出てきたフィラメントの相対粘度 (η_{rel}) を測定し、次式により求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約10分である。

紡糸時粘度低下率 (%) = { (ポリマー相対粘度－フィラメントの相対粘度) / ポリマー相対粘度 } × 100

【0037】

[ポリマーの重合]

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%を加えたものも重合した(比較例10)。得られたポリマーは135℃で固相重合を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

【0038】

[紡糸]

紡糸方法は、孔径0.25mm、孔数24ヶを有する紡糸ノズルより空中に押し出し、通常のフィラメントの方式にて紡糸・延伸をして75d/24fのフィラメントを得、連続7日間の紡糸テストを行ない、紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合を評価した。

【0039】

実施例1～2, 比較例1～5

表1はポリマー中のSn含有量を変えた時の紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合の結果と、糸質結果である。

【0040】

比較例1～3については、Sn含有量(残存触媒量)が特に多いため、紡糸時に解重合が起き、紡糸時の粘度低下率が極めて大きく、紡糸は極めて困難で、口

金寿命も 1 日と短く、延伸工程でも粘度低下率が大きいため毛羽の発生が極めて多く、得られた糸も強度が 3 g / d 以下と極めて弱く実用的には使用できなかった。

【 0 0 4 1 】

比較例 4 は紡糸時の粘度低下率が 1 7 . 6 % と改良されたが、やはり S n 含有量が多いため、口金寿命が 3 日しかなく、延伸時の毛羽発生も若干改善されたが、糸の実用引っ張り強度としての 4 g / d 以上を達成していないため、実生産では使用できなかった。

【 0 0 4 2 】

比較例 5 は、紡糸時の粘度低下率が 1 2 . 3 % と改良されたため、口金寿命は 6 日に延び、また糸の実用引っ張り強度としての 4 g / d 以上も達成したが、やはり S n 含有量が 3 5 p p m と多いため、延伸時の毛羽発生の改善が不十分であった。

【 0 0 4 3 】

実施例 1 , 2 は S n 含有量が 5 0 p p m 以下であるために紡糸時の粘度低下率が 5 . 0 と少なく紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合は極めて良好で、得られたフィラメントも引っ張り強度が 4 . 5 g / d 以上と良好な結果であった。特に紡糸時の粘度低下率は 7 % 以下である為、紡糸時のポリマーの分解が少なく紡糸時の糸切れ等が発生せず、紡糸性が良く、延伸工程での引っ張り強度が強くなった。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

No	比 較 例					実 施 例	
	1	2	3	4	5	1	2
Sn含有量 (ppm)	824	412	82	62	35	26	17
ポリマー 相対粘度 (η_{rel})	2.96	2.95	2.97	2.94	3.00	2.93	2.98
モノマー量 (重量%)	0.26	0.23	0.25	0.24	0.26	0.26	0.25
分岐構造	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
L体(%)	96.4	97.0	96.6	95.5	97.1	97.8	96.4
紡糸温度 ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	73.6	64.3	52.3	17.6	12.3	5.0	3.6
紡糸性①	C	C	C	C~B	B	A	A
紡糸性②	1	1	1	3	6	≥ 7	≥ 7
紡糸性③	C	C	C	C~B	B	A	A
毛羽	×	×	×	○	×	○	○
フィラメント 生産性	C	C	C	C~B	B	A	A
引っ張り強度 (g/d)	2.02	2.12	2.53	3.56	4.26	4.96	5.13
伸度 (%)	26.3	27.3	28.3	28.6	30.3	29.3	28.6
沸水収縮率 (%)	13.4	15.6	14.6	15.3	11.6	11.2	10.5

【0045】

実施例 3～5、比較例 6～9

表 2、表 3 はポリマー中のモノマー量を変えた時の紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合の結果と糸質結果である。

【0046】

比較例 6～8 については、ポリマー中のモノマーが特に多いため、紡糸時に熱分解が起きてしまい、紡糸時のポリマー粘度低下率が大きく、紡糸は極めて困難であり、口金寿命も 1 日しかなく、延伸工程でも毛羽の発生が極めて多く、得られたフィラメントの糸質も 4 g/d 未満と弱く実用的には使用できなかった。

【0047】

比較例 9 は、やはりまだモノマー量が多く、口金寿命が 5 日しかないため実生産では使用できなかった。

【0048】

実施例3～5に付いては、モノマー量を0.5重量%以下にする事で、紡糸時の熱分解を抑える事ができたため、紡糸時の粘度低下率が5%以下まで改善され、紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合は極めて良好で、得られたフィラメントの引っ張り強度も4.5g/d以上あり良好であった。

【0049】

【表2】

	比較例			
No	6	7	8	9
モノマー量(重量%)	10.2	5.76	3.46	0.98
ポリマー相対粘度 (η_{rel})	2.96	2.89	2.92	3.02
分岐構造	無し	無し	無し	無し
Sn含有量(ppm)	18	19	18	17
L体(%)	95.4	96.0	95.6	96.5
紡糸温度(℃)	230	230	230	230
紡糸粘度低下率(%)	25	20	15	10
紡糸性①	C	C	C	B
紡糸性②	1	1	2	5
紡糸性③	C	C	C	B
毛羽	×	×	×	×～○
フィラメント生産性	C	C	C	C～B
引っ張り強度(g/d)	3.02	3.12	3.73	3.98
伸度(%)	26.8	26.4	27.9	28.9
沸水収縮率(%)	12.4	14.6	13.2	12.3

【0050】

【表 3】

No	実 施 例		
	3	4	5
モノマー量(重量%)	0.47	0.26	0.15
ポリマー相対粘度 (η_{rel})	2.96	2.98	3.02
分岐構造	無し	無し	無し
Sn含有量(ppm)	19	21	16
L体(%)	96.8	98.4	98.4
紡糸温度(°C)	230	230	230
紡糸粘度低下率(%)	5	2	1.5
紡糸性①	A	A	A
紡糸性②	≥ 7	≥ 7	≥ 7
紡糸性③	A	A	A
毛羽	○	○	○
フィラメント生産性	A	A	A
引っ張り強度(g/d)	4.91	5.19	5.30
伸度(%)	30.3	29.6	30.6
沸水収縮率(%)	10.2	10.9	9.8

【0051】

実施例6～7, 比較例10～14

表4, 5は、Sn含有量を30ppm以下、モノマー量を0.5%以下にして、L体の比率、分岐構造の有り/無し、ポリマーの分子量、相対粘度変化を変えた紡糸結果である。

【0052】

実施例6, 比較例10は分岐構造の有り/無し以外はほぼ同様の物性を持つポリマーであるが、分岐構造が有る比較例10は、紡糸性がやや悪く、延伸時に毛羽の発生が見られ、得られた糸も引っ張り強度が分岐が無いものに比べて弱く、4g/d未満であるために、実用的には使用できなかった。

【0053】

またL体の比率が95%未満である表5の比較例14は、L体の比率が下がったために紡糸・延伸時に配向結晶が進まず、引っ張り強度が4g/d未満と弱く、沸水収縮率も30%以上で、通常の織り・編み加工での寸法安定性が悪くフィラメントとして実用的には使用できなかった。

【0054】

比較例11は、分子量、相対粘度が低いために、紡糸・延伸性が悪くなり、引

つ張り強度も4 g/d未満と弱くなった。逆に比較例12, 13は、分子量、相対粘度が高いために紡糸温度を上げなければならず、紡糸温度を上げた事で、紡糸時の粘度低下率が15%以上まで大きくなり、紡糸・延伸性は悪く、延伸時に毛羽発生等の問題が発生し実生産には使用できなかった。

【0055】

【表4】

No	実施例	
	6	7
分岐構造	無し	無し
L体(%)	98.7	96.0
ホリマー相対粘度 (η_{rel})	3.02	3.68
分子量(Mw)	14.6×10^4	19.5×10^4
分子量(Mn)	7.2×10^4	9.4×10^4
Sn含有量(ppm)	18	17
モノマー量(重量%)	0.27	0.27
紡糸温度(℃)	230	230
紡糸粘度低下率(%)	3	4
紡糸性①	A	A
紡糸性②	≥ 7	≥ 7
紡糸性③	A	A
毛羽	○	○
フィラメント生産性	A	A
引っ張り強度(g/d)	5.02	4.96
伸度(%)	30.3	30.8
沸水収縮率(%)	9.8	14.8

【0056】

【表5】

	比較例				
No	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4
分岐構造	有り	無し	無し	有り	無し
L体(%)	99.0	96.4	97.0	98.7	92.6
ポリマー相対粘度 (η_{rel})	3.04	2.58	4.02	4.03	3.02
分子量(Mw)	14.8×10^4	10.2×10^4	23.8×10^4	24.0×10^4	14.5×10^4
分子量(Mn)	7.6×10^4	5.4×10^4	12.1×10^4	12.4×10^4	7.1×10^4
S n含有量(ppm)	19	18	20	18	21
モノマー量(重量%)	0.26	0.26	0.25	0.24	0.27
紡糸温度(℃)	230	230	245	245	230
紡糸粘度低下率(%)	6	8	15	20	3
紡糸性①	B	B	C	C	A
紡糸性②	4	4	5	3	≥ 7
紡糸性③	B	C	C	C	B
毛羽	×	×	×	×	×
フィラメント生産性	C	B	C	C	B
引っ張り強度(g/d)	3.98	3.82	4.02	3.86	3.03
伸度(%)	29.6	28.7	30.2	29.8	30.3
沸水収縮率(%)	10.2	10.1	9.7	10.2	30.5

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 操業性に優れ、繊維物性に優れるポリ乳酸繊維を得る事のできる樹脂、ポリ乳酸繊維、並びに当該繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】 L体が95%以上であり、相対粘度が2.7～3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Snの含有量が30ppm以下であり、直鎖状である事を特徴とするポリ乳酸樹脂、主たる原料としてこの樹脂を用いたポリ乳酸繊維、並びにこの樹脂を用いてポリ乳酸繊維を製造する方法。

【選択図】 なし



RECEIVED
JUL 11 2002
TC 2800 MAIL ROOM

VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Ikuo HIGASHI, of 8-10, Toranomom 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, am the translator of the documents attached and I state that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief of Japanese Patent Application No. 11-172414.

Dated this on April 30, 2002

Signature of translator

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Higashi", written over a horizontal line.

[Application Number] JPh11-172414
[Title of Document] Request for Patent
[Reference Number] P110618-03
[Data of Filing] June 18, Heisei 11 (1999)
[Address] Commissioner
[International patent classification] C08L 67/04
[Inventor]
[Address] c/o Kanebo Gohsen, Limited, 4-1, Kanebo-cho,
Hofu-shi, Yamaguchi-ken

[Name] KAJIYAMA Hiroshi
[Inventor]
[Address] c/o Kanebo Gohsen, Limited, 4-1, Kanebo-cho,
Hofu-shi, Yamaguchi-ken

[Name] UEDA Hideo
[Applicant]
[Identification Number] 000000952
[Name] Kanebo, Limited
[Representative] HOASHI, Takashi
[TEL Number] 06-6921-1251
[Indication of Fee]
[Prepayment Register Number] 010205
[Amount of Payment] ¥21,000
[List of Articles Filed]
[Title of Article] Specification 1
[Title of Article] Abstract 1
[Proof Requirement] Necessary

[Title of the Document] Specification

[Title of the Invention]

POLYLACTIC ACID RESIN AND POLYLACTIC ACID FIBER AND
PROCESSES FOR PRODUCING POLYLACTIC ACID FIBER

[Claims:]

[claim 1] A polylactic acid resin being linear and having an L-isomer content of 95% or more, a relative viscosity of 2.7 to 3.9, a monomer content of 0.5 % by weight or less, and an Sn (tin) content of 30 ppm or less.

[claim 2] A polylactic acid resin being linear and having an L-isomer content of 95% or more, a molecular weight of 120,000 to 220,000 by Mw (weight-average molecular weight) and 60,000 to 110,000 by Mn (number-average molecular weight), a monomer content of 0.5 % by weight or less, and an Sn (tin) content of 30 ppm or less.

[claim 3] A polylactic acid fiber being a fiber mainly comprising polylactic acid and produced from the polylactic acid resin as claimed in claim 1 as a polylactic acid raw material.

[claim 4] A polylactic acid fiber being a fiber mainly comprising polylactic acid and produced from the polylactic acid resin as claimed in claim 2 as a polylactic acid raw material.

[claim 5] The polylactic acid fiber as claimed in claim 3 or claim 4, wherein the polylactic acid is a multifilament.

[claim 6] A process for producing a polylactic acid fiber using polylactic acid as claimed in claim 1 or claim 2 by melt-spinning

thereof at the time of production of polylactic acid fiber.

[0001]

[Technical Field to which the Invention Pertains]

The present invention relates to a biodegradable synthetic resin, a biodegradable fiber produced from the resin, and a process for producing the fiber.

[0002]

[Prior Art]

Fiber materials presently used most widely are synthetic resins of polyesters such as polyethylene terephthalate and polyamides such as nylon 6, nylon 66.

[0003]

Although synthetic resins have an advantage that they can economically be produced in mass production, they have problems relevant to disposal methods after being used. That is, fibers produced from the above-described synthetic resins are scarcely decomposed and possible to generate high combustion heat when being incinerated.

[0004]

Therefore, recently polycaprolactone, polylactic acid or the like has been proposed to be used for fibers. Surely, these synthetic resins are advantageous in a point that they have biodegradability, however, they are rather problematic in practical usability as compared with a conventional (non-biodegradable) synthetic resin.

[0005]

For example, they are difficult to use an already existing

spinning apparatus or the fibers obtained are also problematically inferior in the physical properties for practical use as compared with conventional ones.

[0006]

In order to solve such problems, there have been proposed a method whose spinning conditions are restricted and a method by copolymerizing components which do not deteriorate biodegradability, such as polyethylene glycol, and using the resulting resins for fibers. However, even by these methods, improvement of workability of the producing process is difficult and no fibers with physical properties equal to those of fibers produced by conventional (non-biodegradable) synthetic resins.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention]

Inventors of the present invention have strictly examined the physical properties of polylactic acid to be a raw material for fibers and have invented polylactic acid excellent in workability and physical properties using polylactic acid with specified physical properties and the purpose of the invention is to provide resin possible to provide polylactic acid fibers which are excellent in workability, that is, excellent in heat resistance and scarcely deteriorated owing to thermal degradation while keeping the spinning pack life long; excellent in physical properties as fibers, that is, scarcely fluffing and causing end breakage and strength; and have physical property values of such as strength, elongation,

contraction ratio in boiling water similar to those of polyesters and nylon fibers and to provide polylactic acid fibers and process for producing the fibers.

[0008]

[Means of Solving the Problems]

The above-described purpose can be achieved by providing a polylactic resin being linear and having an L-isomer content of 95% or more, a relative viscosity of 2.7 to 3.9, a monomer content of 0.5 % by weight or less, and an Sn content of 30 ppm or less; a polylactic acid resin being linear and having an L-isomer content of 95% or more, a molecular weight of 120,000 to 220,000 by Mw (weight-average molecular weight) and 60,000 to 110,000 by Mn (number-average molecular weight), a monomer content of 0.5 % by weight or less, and an Sn content of 30 ppm or less; a polylactic acid fiber produced from these resins as main raw materials; and a process for producing polylactic acid fibers using these resins.

[0009]

[Description of the Embodiments]

A polylactic acid to be employed in the invention has a linear structure. That is, it scarcely has a branched structure. In the ideas ever proposed, a slight amount of a branching agent has been added at the time of polymerization of polylactic acid for the purpose to improve the melt viscosity and the degree of polymerization. However, in the case of producing of a polylactic acid fiber, inventors of the invention have found that the branched structure of a raw material resin causes a

rather significantly negative effect on the spinning workability as compared with a common polyester fiber. That is, polylactic acid having a branched structure even if slightly is problematically inferior in workability at the time of spinning and weak in tensile strength as compared with those having no branched structure.

[0010]

In order to eliminate the branched structure, it is better to use no trivalent or tetravalent alcohol and carboxylic acid at all and even if using components having such structures because of any other reasons, it is important to suppress the use to the minimum necessary limit so as to avoid the effect on the spinning workability.

[0011]

A polylactic acid to be employed in the invention is produced from a raw material selected from L-lactic acid, D-lactic acid; a dimer such as L-lactide and D-lactide; or mesolactide and it is essential for the polylactic acid having an L-isomer content of 95% or more. That is because if the ratio of D-isomer is increased, the crystal structure becomes amorphous and oriented crystallization does not proceed in the spinning and drawing step to result in inferior physical properties of fibers obtained. Especially, the tensile strength is remarkably decreased and, on the other hand, the contraction ratio in boiling water becomes too great, and therefore, such a polylactic acid cannot be practically used. Incidentally, if the polylactic acid fiber is a multifilament,

the ratio of L-isomer is preferably 98% or more.

[0012]

The polylactic acid to be employed for the invention is necessary to have the Sn content of 30 ppm or less in the polymer and preferably 20 ppm or less. Although an Sn-based catalyst is used as a polymerization catalyst for polylactic acid, if Sn exists in exceeding 30 ppm, depolymerization takes place at the time of spinning and the filtration pressure of a spinning pack increases within a short time to result in considerable deterioration of the spinning workability.

[0013]

In order to suppress the amount of Sn, the use amount at the time of polymerization may be decreased or a chip may be washed with a proper liquid.

[0014]

The polylactic acid to be employed for the invention has a monomer content of 0.5 % by weight or less, preferably 0.3 % by weight or less, and especially preferably 0.2 % by weight or less. The monomer referred as to in the invention is a component having a molecular weight of 1,000 or less calculated by GPC analysis which will be described later. If the monomer content exceeds 0.5 % by weight, the workability is considerably decreased. That is supposedly attributed to that the monomer component is decomposed by heat to result in decrease of heat resistance of the polylactic acid.

[0015]

In order to decrease the monomer content in the polylactic

acid, those to be carried out are a method for removing an unreacted monomer by vacuum evacuation of a reaction tank immediately before completion of the polymerization reaction; a method for washing polymerized chips with a proper liquid; a method for carrying out solid-state polymerization; and the like.

[0016]

The polylactic acid to be employed for the invention preferably has the weight-average molecular weight M_w of 120,000 to 220,000 and the number-average molecular weight M_n of 60,000 to 110,000. If the molecular weights are within these ranges, sufficiently high tensile strength can be provided, whereas if the molecular weights are out of these ranges, the molecular weight significantly decreases at the time of spinning to make it impossible to obtain a sufficiently high tensile strength.

[0017]

The polylactic acid to be employed for the invention has the relative viscosity (η_{rel}) of 2.7 to 3.9. If the relative viscosity is lower than the range, the heat resistance of a polymer is deteriorated to make it impossible to obtain a sufficiently high tensile strength and to the contrary, if it is high, the spinning temperature has to be increased to result in considerable thermal degradation at the time of spinning.

[0018]

The decrease ratio of the relative viscosity by spinning is more desirable to be lower and for example, in the case of

a multifilament, the viscosity decrease ratio is preferably 7% or less. That is because if it is 7% or less, decomposition of a polymer at the time of spinning scarcely takes place and no end breakage occurs at the time of spinning to result in a good spinning ability and particularly high tensile strength in the drawing step.

[0019]

It is preferable for practical production to provide the tensile strength of a produced yarn of 4 g/d or more.

[0020]

As the polylactic acid fiber of the invention, practical examples include a multifilament, a staple fiber, a spun bond, a monofilament, a flat yarn, and the like and to make the fiber be a multifilament is especially effective since fluffing owing to disconnection of a single yarn, which is a common problem, is scarcely caused.

[0021]

The method for obtaining a fiber of the invention may be a conventionally known melt spinning method. The spinning conditions may properly be selected depending on the described above types of the fibers.

[0022]

[Effects of the Invention]

Producing a polylactic acid fiber using the resin of the invention can provide a biodegradable fiber excellent in workability and physical properties as a fiber. That is, it is made possible to obtain a polylactic acid fiber excellent

in heat resistance and scarcely deteriorated owing to thermal degradation while keeping the spinning pack life long and having physical properties, that is, scarcely fluffing and causing end breakage and physical property values of such as strength, elongation, contraction ratio in boiling water similar to those of polyesters and nylon fibers.

[0023]

[Examples]

Hereinafter, the invention will be described more particularly along with examples. At first, analysis methods of polymer physical properties will be described.

[0024]

<Molecular weight> <Monomer content>

A sample was dissolved in chloroform to be at 10 mg/mL. Using chloroform as a solvent, Mw and Mn were measured by GPC analysis. An RI was employed as a detector and polystyrene was used as a molecular weight-standardized substance.

Incidentally, the monomer content in a polymer was calculated based on the ratio of a component with 1,000 or less molecular weight.

[0025]

<Relative viscosity η_{rel} >

A sample was dissolved in a solvent mixture of phenol/tetrachloroethane = 60/40 to be 1 g/dl and the relative viscosity was measured at 20 °C using a Ubbelohde viscometer.

[0026]

<Sn content>

A sample in an amount of 0.5 g was wet-ashed by sulfuric acid/nitric acid. The resulting ash was diluted with water to be a 50 mL of solution and subjected to ICP emission spectrophotometry.

[0027]

<Heat stability>

Using TG/DTA220U manufactured by Seiko Instruments Inc., the temperature at which 5 % by weight of a polymer was decreased was measured as TG (5%).

[0028]

The spinning workability and the fiber physical prepays were evaluated and measured as follows.

[0029]

(Evaluation of spinning ability 1)

Spinning was carried out continuously for 7 days by a melt spinning method. The frequency of occurrence of end breakage at the time of spinning was evaluated based on the following 3-level (A to C) standard:

A; the times of end breakage were zero per 7 days,

B; the times of end breakage were 1 to 2 times per 7 days,

C; the times of end breakage were 3 times or more per 7 days.

[0030]

(Evaluation of spinning ability 2)

If a spinning unit was required to be replaced because of filtration pressure increase or the like in the case of the spinning step for continuous 7 days, the spinning unit life was evaluated based on the days.

[0031]

(Evaluation of spinning ability 3)

The frequency of occurrence of end breakage at the time of drawing was evaluated based on the following 3-level (A to C) standard:

A; the times of end breakage were zero per 7 days,

B; the times of end breakage were 1 to 2 times per 7 days,

C; the times of end breakage were 3 times or more per 7 days.

[0032]

(Measurement of elongation strength)

Using a tensile strength testing apparatus manufactured by Shimadzu Corporation, a tensile strength test was carried out with a sample length of 20 cm and at a speed of 20 cm/min and the breaking tenacity was defined as tensile strength and elongation at break.

[0033]

(Contraction ratio in boiling water)

Being burdened with an initial load of 200 mg, a sample having the initial length value of 50 cm was immersed in boiling water for 15 minutes and dried for 5 minutes by air blow and then the contraction ratio in boiling water was calculated.

Contraction ratio in boiling water (%) = (initial sample length - the sample length after shrinkage)/initial sample length × 100

[0034]

(Fluff)

The occurrence of fluff formation of a yarn drawn and

roved was evaluated by the following two-level standards (, x).

; No formation of fluff is found

x; Formation of fluff is found

[0035]

(Productivity of filament)

Taking the spinning evaluations (1) to (3) and the fluffing occurrence into consideration, the productivity of a filament was collectively evaluated based on the following three-level standards (A to C).

A; excellent

B; good

C; inferior

[0036]

(Viscosity decrease ratio at the time of spinning)

The relative viscosity (η_{rel}) of a filament coming out a spinning nozzle was measured and calculated according to the following equation. The staying duration of a melt polymer in the example was about 10 minutes.

The viscosity decrease ratio at the time of spinning (%) = $\{(\text{polymer's relative viscosity} - \text{filament's relative viscosity}) / \text{polymer's relative viscosity}\} \times 100$.

[0037]

[Polymerization of a polymer]

A polylactic acid was obtained by polymerization by a standardized method using L-lactide, D-lactide as raw materials and tin octylate as a polymerization catalyst. For comparison,

polymerization was carried out by adding 0.1 mole % of trimellitic acid as a cross-linking agent (comparative example 10). The obtained polymers were subjected to solid-state polymerization at 135 °C to lower the residual monomer content, however some were not subjected to the solid-state polymerization.

[0038]

[Spinning]

The spinning was carried by extruding a melt polymer to air through a spinning nozzle having 24 pores with the pore diameter of 0.25 mm and spun and drawn by a conventional filament producing process to obtain a filament of 75 d/24f and a spinning test continued for 7 days was carried out and then the spinning ability, the life of spinning unit, and fluffing occurrence at the time of drawing were evaluated.

[0039]

Examples 1 to 2 and comparative examples 1 to 5

Table 1 shows the results of the spinning ability, the life of spinning unit, and fluffing occurrence in the case that the Sn content in every polymer was changed and the results of the yarn quality.

[0040]

Regarding the comparative examples 1 to 3, since Sn content (the amount of residual catalyst) was especially high, depolymerization took place at the time of spinning: the viscosity decrease ratio was extremely high at the time of spinning: the spinning was extremely difficult; the life of a

spinning unit was as short as 1 day: the occurrence of fluffing was extremely high also in the drawing step owing to the high viscosity decrease ratio: and the strength of an obtained yarn was 3 g/d or less, which was considerably too low to employ for practical use.

[0041]

Regarding the comparative example 4, although the viscosity decrease ratio at the time of spinning was improved to be 17.6%, the Sn content was still high, so that the life of the spinning unit was only 3 days, and although the fluffing occurrence at the time of drawing was also slightly suppressed, the tensile strength did not reach 4 g/d or more, which is a value for practical use, so that it could not be used for practical production.

[0042]

Regarding the comparative example 5, although the viscosity decrease ratio at the time of spinning was improved to be 12.3% and the life of spinning unit was prolonged to 6 days and the tensile strength reached 4 g/d or more, a value for practical use, the Sn content was still as high as 35 ppm, so that the fluffing occurrence at the time of drawing was insufficiently suppressed.

[0043]

Regarding the examples 1, 2, since the Sn content was 50 ppm or less, the viscosity decrease ratio at the time of spinning was as low as 0.5 and the spinning ability, the spinning unit life, and the fluffing occurrence at the time of drawing were

all extremely desirable and the obtained filaments also showed good results in tensile strength, 4.5 g/d or more. Especially, since the viscosity decrease ratio at the time of spinning was 7% or less, the polymer decomposition at the time of spinning scarcely took place: end breakage at the time of spinning was not caused: the spinning ability was excellent: and the tensile strength in the drawing step was high.

【0044】

【Table 1】

	Comparative Example					Example	
No	1	2	3	4	5	1	2
Sn content (ppm)	824	412	82	62	35	26	17
Polymer relative viscosity (η_{rel})	2.96	2.95	2.97	2.94	3.00	2.93	2.98
Monomer content (% by weight)	0.26	0.23	0.25	0.24	0.26	0.26	0.25
Branched structure	None	None	None	None	None	None	None
L-isomer (%)	96.4	97.0	96.6	95.5	97.1	97.8	96.4
Spinning temperature (°C)	230	230	230	230	230	230	230
Spinning viscosity decrease ratio (%)	73.6	64.3	52.3	17.6	12.3	5.0	3.6
Spinning ability (1)	C	C	C	C-B	B	A	A
Spinning ability (2)	1	1	1	3	6	≥7	≥7
Spinning ability (3)	C	C	C	C-B	B	A	A
Fluff	×	×	×	○	×-○	○	○
Productivity of filament	C	C	C	C-B	B	A	A
Tensile strength (g/d)	2.02	2.12	2.53	3.56	4.26	4.96	5.13
Elongation (%)	26.3	27.3	28.3	28.6	30.3	29.3	28.6
Contraction ratio in boiling water (%)	13.4	15.6	14.6	15.3	11.6	11.2	10.5

[0045]

Examples 3 to 5 and comparative examples 6 to 9

Table 2, Table 3 show the results of the spinning ability, the life of spinning unit, and fluffing occurrence in the case that the monomer content in every polymer was changed and the results of the yarn quality.

[0046]

Regarding the comparative examples 6 to 8, since the monomer content in every polymer was especially high, depolymerization took place at the time of spinning: the viscosity decrease ratio was extremely high at the time of spinning: the spinning was extremely difficult; the life of a spinning unit was as short as 1 day: the occurrence of fluffing was extremely high also in the drawing step owing to the high viscosity decrease ratio: and the quality of each filament was considerably too weak, lower than 4 g/d, to employ for practical use.

[0047]

Regarding the comparative example 9, since the monomer content was still high, the life of spinning unit was only 5 days and the practical production was therefore impossible.

[0048]

Regarding the examples 3 to 5, since the thermal decomposition at the time of spinning was suppressed by suppressing monomer content to 0.5 % by weight or less, the spinning ability, the spinning unit life, and the fluffing occurrence at the time of drawing were all extremely desirable

and the obtained filaments also showed good results in tensile strength, 4.5 g/d or more.

[0049]

[Table 2]

No	Comparative Example			
	6	7	8	9
Monomer content (% by weight)	10.2	5.76	3.46	0.98
Polymer Relative viscosity (η_{rel})	2.96	2.89	2.92	3.02
Branched structure	None	None	None	None
Sn content(ppm)	18	19	18	17
L-isomer(%)	95.4	96.0	95.6	96.5
Spinning temperature (°C)	230	230	230	230
Spinning viscosity decrease ratio (%)	25	20	15	10
Spinning ability (1)	C	C	C	B
Spinning ability (2)	1	1	2	5
Spinning ability (3)	C	C	C	B
Fluff	x	x	x	x-O
Productivity of filament	C	C	C	C-B
Tensile strength (g/d)	3.02	3.12	3.73	3.98
Elongation (%)	26.8	26.4	27.9	28.9
Contraction ratio in boiling water (%)	12.4	14.6	13.2	12.3

[0050]

[Table 3]

	Example		
No	3	4	5
Monomer content (% by weight)	0.47	0.26	0.15
Relative viscosity of polymer (η_{rel})	2.96	2.98	3.02
Branched structure	None	None	None
Sn content(ppm)	19	21	16
L-isomer(%)	96.8	98.4	98.4
Spinning temperature (°C)	230	230	230
Spinning viscosity decrease ratio (%)	5	2	1.5
Spinning ability (1)	A	A	A
Spinning ability (2)	≥ 7	≥ 7	≥ 7
Spinning ability (3)	A	A	A
Fluff			
Productivity of filament	A	A	A
Tensile strength (g/d)	4.91	5.19	5.30
Elongation(%)	30.3	29.6	30.6
Contraction ratio in boiling water (%)	10.2	10.9	9.8

[0051]

Examples 6 to 7 and comparative examples 10 to 14

Table 4, Table 5 show the results of the spinning carried out by changing the Sn content to 30 ppm or less, the monomer content to 0.5% or less and changing the ratio of L-isomer, the

existence of the branched structure, the molecular weight of each polymer, and the relative viscosity.

[0052]

The polymers of the example 6 and the comparative example 10 were polymers having approximately similar physical properties except of the existence of the branched structure and the polymer of the comparative example 10 having the branched structure was rather inferior in the spinning ability and found causing fluffing at the time of drawing and the tensile strength of the obtained yarn was also low as compared with those having no branch to be less than 4 g/d and practical use was impossible.

[0053]

Further, regarding the polymer of the comparative example 14 shown in Table 5 having an L-isomer ratio less than 95%, since the ratio of L-isomer was lowered, oriented crystallization did not proceed at the time of spinning and drawing step and the tensile strength was low to be less than 4 g/d and the contraction ratio in boiling water was 30% or more, so that the size stability in a conventional weaving and knitting process was inferior and practical use as a filament was impossible.

[0054]

Regarding the comparative example 11, since the molecular weight and the relative viscosity were low, the spinning and drawing properties were inferior and the tensile strength was also low to be less than 4 g/d. Contrary, since polymers of the comparative examples 12, 13 had a high molecular weight and

a high relative viscosity, the spinning temperature had to be increased and owing to the increase of the spinning temperature, the viscosity decrease ratio at the time of spinning was increased to 15% or more to result in deterioration of the spinning and drawing properties and occurrence of the problems such as fluffing at the time of drawing and the polymer was therefore impossible to be used for practical production.

【0055】

【Table 4】

No	Example	
	6	7
Branched structure	None	None
L-isomer(%)	98.7	96.0
Relative viscosity of polymer (η_{rel})	3.02	3.68
Molecular weight (Mw)	14.6×10^4	19.5×10^4
Molecular weight (Mn)	7.2×10^4	9.4×10^4
Sn content (ppm)	18	17
Monomer content (% by weight)	0.27	0.27
Spinning temperature (°C)	230	230
Spinning viscosity decrease ratio (%)	3	4
Spinning ability (1)	A	A
Spinning ability (2)	≥ 7	≥ 7
Spinning ability (3)	A	A
Fluff		
Productivity of filament	A	A
Tensile strength (g/d)	5.02	4.96
Elongation(%)	30.3	30.8
Contraction ratio in boiling water (%)	9.8	14.8

[0056]

[Table 5]

	Comparative Example				
No	10	11	12	13	14
Branched structure	Yes	None	None	Yes	None
L-isomer(%)	99.0	96.4	97.0	98.7	92.6
Relative viscosity of polymer(η_{rel})	3.04	2.58	4.02	4.03	3.02
Molecular weight (Mw)	14.8×10^4	10.2×10^4	23.8×10^4	24.0×10^4	14.5×10^4
Molecular weight (Mw)	7.6×10^4	5.4×10^4	12.1×10^4	12.4×10^4	7.1×10^4
Sn content(ppm)	19	18	20	18	21
Monomer content (% by weight)	0.26	0.26	0.25	0.24	0.27
Spinning temperature (°C)	230	230	245	245	230
Rate of decrease of viscosity during spinning (%)	6	8	15	20	3
spinning ability-1	B	B	C	C	A
Spinning ability-2	4	4	5	3	≥ 7
Spinning ability-3	B	C	C	C	B
Fluff	x	x	x	x	x
Productivity of filament	C	B	C	C	B
Tensile strength (g/d)	3.98	3.82	4.02	3.86	3.03
Elongation (%)	29.6	28.7	30.2	29.8	30.3
Contraction ratio in boiling water (%)	10.2	10.1	9.7	10.2	30.5

[Title of the Document] Abstract

[Abstract]

[Purpose] To provide a resin with excellent workability and possible to obtain a polylactic acid fiber excellent in physical properties as a fiber, a polylactic acid fiber, and a production method of the fiber.

[Means of Solution] The invention provides a polylactic acid resin having an L-isomer content of 95% or more, a relative viscosity of 2.7 to 3.9, a monomer content of 0.5 % by weight or less, and an Sn content of 30 ppm or less and characterized in that the resin is linear, a polylactic acid fiber produced using the resin as a main raw material, and a process for producing the polylactic acid fiber using the resin.

[Selected Drawing] None

